

УДК 544.653.3+661.883.1:546.831

А.О.Омельчук*, Л.В.Грицай, Е.А.Стезерянський, О.В.Босенко

ВПЛИВ СКЛАДУ РОЗПЛАВЛЕНОЇ ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ СУМІШІ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Приведено результати електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в розплавлених сумішах на основі хлоридів кальцію, магнію та лужних металів на рідкому галієвому катоді. Показано, що використання рідкофазового катода забезпечує більш сприятливі умови відновлення (без попереднього агломерування), дозволяє отримувати дрібнодисперсний цирконій високої чистоти. Ступінь вилучення залежить від складу електролітної суміші і закономірно зменшується при заміні катіонів у розплавах як на основі хлориду кальцію, так і хлориду магнію в послідовності $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію.

К л ю ч о в і с л о в а: електрохімічне відновлення, діоксид цирконію, розплавлені електроліти, цирконієвий порошок.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям цирконій та сплави на його основі широко застосовуються в різних областях сучасної науки і техніки. Основними споживачами цирконію є атомна енергетика, хімічна промисловість, металургія і медицина [1, 2]. Найбільш поширеним методом промислового отримання цирконію є процес Кролла [2, 3], згідно з яким діоксид цирконію хлорують у температурному інтервалі 900–1000 °С, потім тетрахлорид цирконію відновлюють магнієм. Рідше використовують електроліз розплавлених сумішей фторидів та хлоридів лужних металів, що містять розчинні в них складні галогеніди цирконію [1, 4], які електричним струмом відновлюються на катоді до металу. На аноді при цьому, в залежності від умов електролізу та матеріалу, з якого він виготовлений, виділяються галогени або галогенвуглецеві сполуки. Вважають [5–8], що перспективним методом отримання цирконію може бути FFC Cambridge process, за яким діоксид цирконію електрохімічно відновлюють на катоді в розплав-

лених суміші хлориду та оксиду кальцію, а зв'язані з цирконієм іони кисню розряджаються на аноді. Оксид кальцію, що входить до складу розплавленого електроліту, забезпечує доставку до анода та розряд на ньому іонів кисню, які входять до складу діоксиду цирконію. Перед відновленням діоксид цирконію пресують з похідними полівінілового спирту чи поліетиленгліколю [7] або з целюлозою, розчиненою в суміші етанолу та діетилового ефіру [8], а потім обпалюють при високих температурах.

Метою даної роботи є виявлення впливу умов електролізу та складу розпавленої електролітної суміші на ступінь вилучення цирконію із дисперсного діоксиду без попереднього гранулювання та спікання з вуглеводами.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для електрохімічного відновлення використовували діоксид цирконію кваліфікації ч.д.а. моноклінної модифікації з розміром частинок не більше за 30 мкм. Даний реактив містив не менше 99.5 % мас. $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, а також домішки: $\text{TiO}_2 < 0.01$, $\text{SiO}_2 < 0.03$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01$.

© А.О.Омельчук, Л.В.Грицай, Е.А.Стезерянський, О.В.Босенко, 2018

Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію досліджували в сумішах наступного складу, % мол.: CaO(5.0)–CaCl₂(39.9)–LiCl(55.1) ($t_{\text{пл}} = 495^\circ\text{C}$ [9]); CaO(5.0)–CaCl₂(23.2)–KCl(71.8) ($t_{\text{пл}} = 695^\circ\text{C}$ [9]); CaO(5.0)–CaCl₂(48.0)–NaCl(47.0) ($t_{\text{пл}} = 500^\circ\text{C}$ [10]) та MgCl₂(41.5)–NaCl(58.5) ($t_{\text{пл}} = 459^\circ\text{C}$); LiCl(71.3)–MgCl₂(28.7) ($t_{\text{пл}} = 571^\circ\text{C}$); MgCl₂(30.2)–KCl(69.8) ($t_{\text{пл}} = 423^\circ\text{C}$ [11]). Для їх приготування брали ретельно зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. або ч.д.а. В якості катода застосовували галій марки Гл-1 (чистота 99.9 %), анод виготовляли з малопористого графіту МПГ-7. Електроліз вели в корундовому тиглі за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010L-1 (MATRIX Technology INC, China). Струм до галієвого катода підводили через зачохлений корундовою трубкою молибденовий дріт діаметром 1 мм.

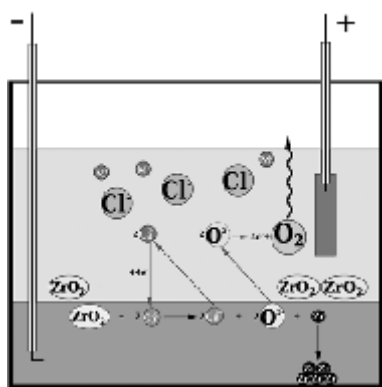


Рис. 1. Схема електролізної комірки для електрохімічного відновлення діоксиду цирконію. Галій та відновлений цирконій — на дні корундового тигля.

В кожному досліді в комірку (рис. 1) завантажували одну і ту ж кількість попередньо приготованих і переплавлених електролітних сумішей, галію, діоксиду цирконію та пропускали однакову кількість електрики, що значно перевищувала необхідну для відновлення завантаженої кількості діоксиду цирконію.

Після електролізу тигель витягували з печі і виливали його вміст у ретельно висушену виливницю з нержавіючої сталі. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплавленого електроліту (понад 500°C) та галієвого

катода ($\sim 30^\circ\text{C}$), а також різниці питомих мас складових електрохімічної комірки ($d_{\text{розпл}} < 3.0$; $d_{\text{ZrO}_2} = 5.68$; $d_{\text{Ca розпл}} = 6.1$; $d_{\text{Zr}} = 6.51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), виділений при електролізі дрібнодисперсний порошок цирконію легко відокремлювався від оксидно-хлоридного розплаву та галію. Частка діоксиду цирконію, що не відновилась, через меншу питому масу видалялась з поверхні галієвого катода разом з електролітом при його кристалізації. Отриманий порошок цирконію промивали 0.1 н. розчином HCl і дистильованою водою, потім сушили на повітрі при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до постійної маси та визначали вміст у ньому цирконію. По відношенню маси отриманого цирконію (m_R) до маси завантаженого на катод (m_O) визначали ступінь відновлення діоксиду цирконію $D_R = m_R/m_O$. Отриманий порошок зважували і визначали в ньому вміст цирконію ваговим методом [12].

Вольт-амперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостату IPC-pro M (НТФ "Вольта", РФ). Вольтамперограми реєстрували відносно неполяризованого платинового електрода. Рідкий галій для вольт-амперометричних вимірювань поміщали в J-подібну кварцеву трубку з внутрішнім діаметром 4.0 мм, оснащену молибденовим струмовідводом. Продукти електрохімічного відновлення діоксиду цирконію досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$), а також за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6700 (Японія). Питому поверхню отриманих порошків, питоми об'єм мікропор, їх середній радіус визначали на приладі Autosorb-6B Quantachrome Instruments (США).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На відміну від відомого процесу (FFC Cambridge process) [5–8] запропоновано [12] електрохімічне відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді, минаючи стадію попередньої підготовки, що включає гранулювання порошку ZrO_2 з похідними складних вуглеводів, ефірів, спиртів та спікання гранул. Галій має дуже низьку температуру плавлення (29.8°C) та досить високу температуру кипін-

ня (2204 °C), схильний до переохолодження. В інтервалі температур 600–900 °C, при яких відбувається електрохімічне відновлення діоксиду цирконію, він не випаровується, не взаємодіє ні з компонентами оксидно-хлоридного розплаву, ні з діоксидом цирконію, ні з цирконієм. Рідкий галієвий катод створює не тільки надійний контакт з діоксидом цирконію, але і сприятливі умови для його відновлення. Площа контакту галієвого катода з дрібнодисперсним оксидним порошком набагато більша за площу контакту гранульованого та спекеного діоксиду цирконію з твердим струмовідводом, що забезпечує його більш рівномірну катодну поляризацію. За рахунок меншої питомої маси діоксид цирконію знаходиться на поверхні галієвого катода, конвективний рух якої (ефект Марангоні) зумовлює більш інтенсивний масообмін на межі розділу фаз і видалення продуктів відновлення із зони електродної реакції. Продукти електролізу за таких умов не блокують ні поверхню діоксиду цирконію, ні поверхню катода. Цирконій, який утворюється при відновленні, має більшу питому масу і тому осідає на дно електролізера, де знаходиться під шаром галію, що захищає його від взаємодії з компонентами розплавленого електроліту. Крім того, відомо [13], що через утворення сплавів відновлення катіонів металів на рідких катодах протікає при більш позитивних потенціалах, ніж на твердих індиферентних катодах. Приймаючи, що при електролізі іонних розплавів катіони металів розряджаються практично без перенапруги при потенціалах, близьких до рівноважного, потенціал виділення металу на твердому індиферентному катоді $E_{\text{ТВ}}$ можна представити наступним рівнянням:

$$E_{\text{ТВ}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}, \quad (1)$$

де E^0 — значення стандартного електродного потенціалу; $a_{\text{M}^{n+}}$ — активність катіонів, які розряджаються на катоді; n — заряд катіона.

Якщо виділений на катоді метал утворює з катодом сплав, то рівняння (1) набуде іншого вигляду:

$$E_{\text{р}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{М}}}, \quad (2)$$

де $a_{\text{М}}$ — активність виділеного металу в катодному металі.

Різницю між значеннями потенціалів розряду металу на твердому та на рідкому катодах ΔE у розплаві одного і того ж складу називають деполяризацією [13]. В першому наближенні її можна представити таким співвідношенням:

$$\Delta E = E_{\text{ТВ}} - E_{\text{р}} = \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{М}}. \quad (3)$$

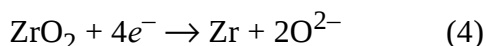
Дана величина залежить не тільки від активності металу, що виділюється на катоді, але й від характеру взаємодії між компонентами утвореного сплаву. Відомо [11], що лужні та лужноземельні метали утворюють з галієм низку інтерметалічних сполук, склад і температура плавлення яких залежить від вмісту компонентів у сплаві. При сумісному розряді на катоді декількох катіонів та утворенні інтерметалічних сполук рівняння (3) буде представлено більш складною залежністю. Однак у будь-якому випадку воно показує, що розряд катіонів металів на рідких катодах відбувається при більш позитивних потенціалах у порівнянні з твердими катодами, що забезпечує зменшення питомих витрат електроенергії на електроліз. Результати вольт-амперометричних досліджень (рис. 2) підтверджують цей висновок.

Відмічено, що в оксидно-хлоридному розплаві, який містить у своєму складі хлорид натрію, величина деполяризації більша у порівнянні з розплавом із хлоридом літію. Згідно з рівнянням (3) це свідчить, що активність металу-відновника, який виділяється при електролізі на галієвому катоді, у першому випадку вища, ніж у другому, і що у розплаві даного складу слід очікувати більший ступінь відновлення (D_{R}) діоксиду цирконію. Цьому значною мірою повинно сприяти й те, що електрохімічне відновлення діоксиду цирконію є результатом низки послідовних електрохімічних взаємодій.

Загальновідомо, що на катоді в першу чергу відновлюються сполуки з найменшою напругою розкладу $\Delta E_{\text{р}}$, яку можна оцінити за ве-

личиною енергії Гіббса їх утворення ΔG_i згідно з рівнянням $\Delta E_i = -\Delta G_i/nF$. Аналіз термодинамічних даних [14] показав, що найменшу напругу розкладу серед використаних для електролізу сполук має діоксид цирконію, причому в дослідженому інтервалі температур (450–850 °С) послідовність їх розташування за величинами напруг розкладу не змінюється (табл. 1).

Висока термодинамічна ймовірність прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію



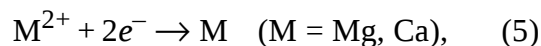
обмежена тим, що у твердому агломерованому стані він погано проводить електричний струм, а це не забезпечує належних умов рівномірної поляризації молекул ZrO_2 , віддалених від межі

Таблиця 1

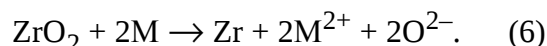
Напруги розкладу (В) сполук, використаних для електролітичного відновлення діоксиду цирконію

t, °C	ZrO ₂	MgCl ₂	CaO	CaCl ₂	NaCl	LiCl	KCl
527	2.4	2.7	2.9	3.5	3.5	3.6	3.7
727	2.4	2.5	2.8	3.3	3.3	3.4	3.5
1027	2.2	2.3	2.6	3.1	3.0	3.3	3.1

розділу фаз струмопідвід/ ZrO_2 , крім того, з агломерованого стану важко вилучати утворені продукти електролізу (Zr та йони O^{2-}). Внаслідок цього при електролізі розплавлених сумішей як на основі сполук кальцію, так і хлориду магнію на твердофазному комбінованому катоді інтенсивне відновлення відбувається переважно на тій частині, що має найменший опір (на молибденовому струмовідводі). У використаних для дослідження розплавах на молибденовому струмовідводі розряджаються переважно катіони лужноземельних металів:



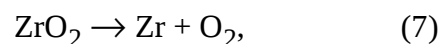
які, в свою чергу, відновлюють діоксид цирконію:



Порівнявши наведені схеми процесів, маємо, що відновлення діоксиду цирконію (4) є підсумком реакцій (5) і (6).

При відновленні на рідкому галієвому катоді завдяки значній деполаризації катодного процесу (5) сумісно з катіонами лужноземельних металів відновлюватимуться і катіони лужних металів, які сприятимуть відновленню діоксиду цирконію за схемою (6).

Аніони кисню під дією електричного струму рухаються до анода, де розряджаються з утворенням кисню та оксидів вуглецю (на графітовому аноді), а катіони металу-відновника залишаються у розплаві. Формально електрохімічне відновлення діоксиду цирконію можна представити схемою:



що не передбачає участі компонентів розпла-

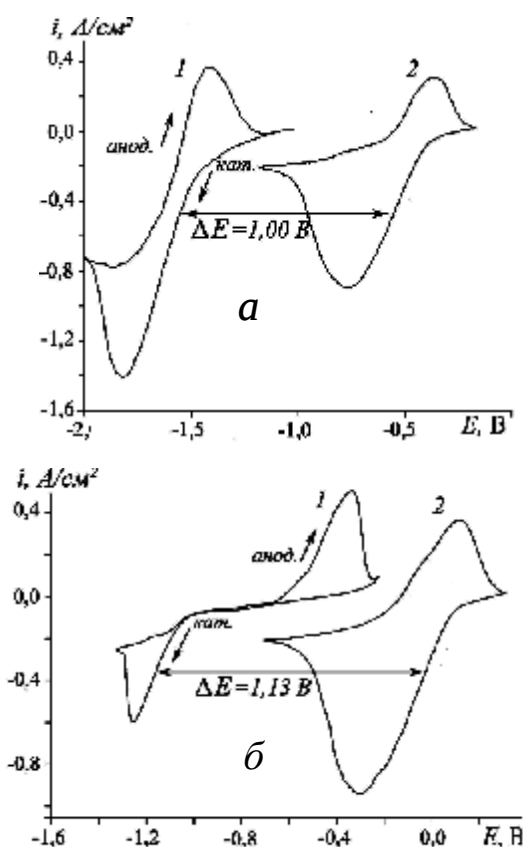


Рис. 2. Вольтамперограми молибденового (1) та галієвого (2) електродів у розплавах складу, % мол.: $\text{CaO}(5.0)\text{--}\text{CaCl}_2(39.9)\text{--}\text{LiCl}(55.1)$ (а) та $\text{CaO}(5.0)\text{--}\text{CaCl}_2(48.0)\text{--}\text{NaCl}(47.0)$ (б) при 650 °С. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ·с⁻¹.

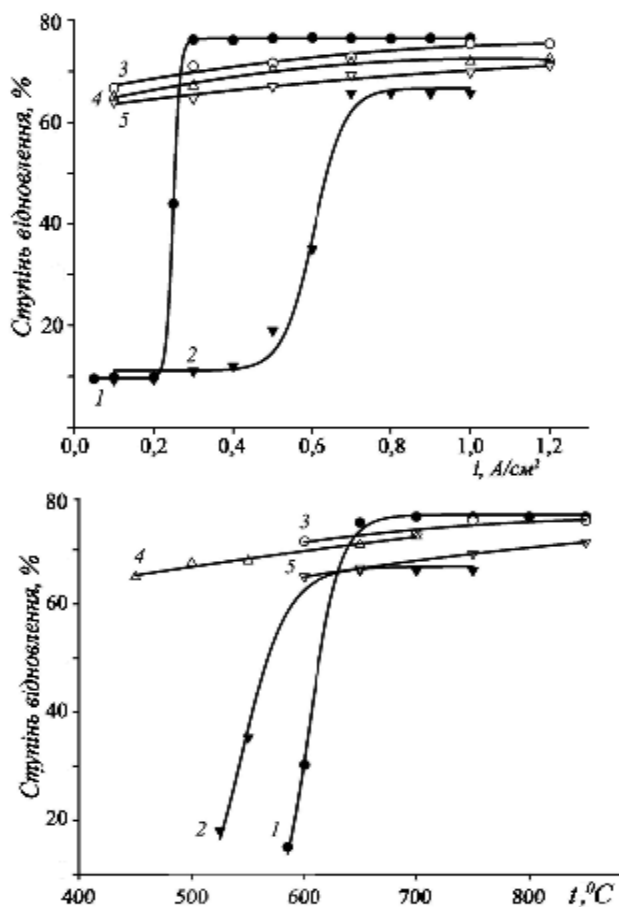


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення цирконію при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавах: 1 – CaO–CaCl₂–NaCl, 2 – CaO–CaCl₂–LiCl, 3 – MgCl₂–NaCl, 4 – MgCl₂–KCl, 5 – MgCl₂–LiCl від густини струму при $t = 700$ °C (а) та від температури при $i = 0.8$ А·см⁻² (б). $Q = 3.8$ А·год.

ву в електродних реакціях. Однак отримані результати (рис. 3) свідчать про те, що ступінь відновлення ZrO₂ залежить від складу електролітної суміші. В розплавах як на основі хлориду магнію, так і сполук кальцію ступінь відновлення діоксиду цирконію закономірно зменшується при заміні катіонів у послідовності $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$, однак залежності його від густини та температури мають різний характер. Це може бути наслідком взаємодій, що відбуваються при електролізі між компонентами розплавленої електролітної суміші та компонентами катодного сплаву.

Внаслідок поганої розчинності оксид маг-

нію відсутній у розплавах на основі хлориду магнію. Оксид кальцію, на відміну від оксиду магнію, утворює з діоксидом цирконію цирконат кальцію CaZrO₃, напруга розкладу якого (3.8 В при 727 °C [14]) більша за напругу розкладу діоксиду цирконію (2.4 В). Відповідно більш високі ступені відновлення ZrO₂ з таких розплавів досягаються при вищих густинах струму (рис. 3, а). У порівнянні з розплавами на основі хлориду магнію інтенсивне відновлення діоксиду цирконію з розплавів на основі сполук кальцію відбувається при вищих температурах (рис. 3, б). Це обумовлено тим, що при одному й тому ж вмісті лужноземельного металу сплави галію з кальцієм мають набагато вищу температуру плавлення, ніж сплави галію з магнієм [11].

Вплив катіонного складу електролітних розплавів на ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію обумовлений тим, що даний процес супроводжується вивільненням аніонів кисню, необхідністю вилучення їх із прикатодного шару електроліту та забезпечення розряду на аноді. Катіони металів M^{n+} є свого роду кислотами по відношенню до аніонів, кислотну силу яких можна оцінити за рівнянням [15]:

$$Z = \frac{n}{r^2} - 7.7\chi + 8, \quad (8)$$

де n — заряд катіона, r — його радіус; χ — електронегативність.

Параметр Z враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном і аніоном. Його негативні значення вказують переважно на ковалентний зв'язок між іонами.

Нижче, у табл. 2, наведені кислотні сили індивідуальних катіонів металів, що входять до складу досліджених електролітних сумішей, а також їх сумішей. Збільшення кислотної сили електролітної суміші оцінювали за правилом адитивності:

$$Z_{\text{еф}} = \sum_{i=1}^k m_i Z_i, \quad (9)$$

де m_i — молярна частка катіона в суміші, а Z_i — його кислотна сила.

З наведених даних випливає, що найбіль-

Таблиця 2

Кислотні сили (Z) катіонів та електролітичних сумішей

Катіони	Z	Суміш катіонів	Z
Zr ⁴⁺	2.043	Li ⁺ + Ca ²⁺	1.803
Ca ²⁺	1.593	Na ⁺ + Ca ²⁺	1.494
Mg ²⁺	1.402	K ⁺ + Ca ²⁺	1.545
Li ⁺	1.974	Li ⁺ + Mg ²⁺	1.804
Na ⁺	1.382	Na ⁺ + Mg ²⁺	1.390
K ⁺	1.526	K ⁺ + Mg ²⁺	1.488

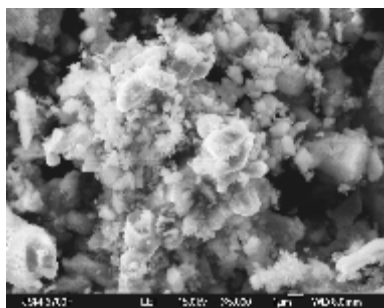


Рис. 4. СЕМ зображення цирконієвого порошку, отриманого відновленням діоксиду цирконію у розплаві CaO—CaCl₂—NaCl ($t = 700^\circ\text{C}$, $i = 0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

шу кислотну силу, а отже, найбільш міцний зв'язок з аніоном кисню має катіон цирконію. Серед катіонів металів, які входять до складу електролітичних сумішей, найбільшою мірою з ним здатні конкурувати лише катіони літію та кальцію. Ці катіони здатні зв'язувати аніони кисню, що вивільнюються при відновленні діоксиду цирконію, та забезпечувати відведення їх від межі розділу катод/розплав. Більш сприятливі умови для розряду аніонів кисню на аноді забезпечують катіони кальцію та натрію. Напрямок розкладу оксидів цих металів складає при 727°C 2.8 та 2.9 В відповідно, в той час як оксиду літію — 4.8 В [14].

Аналіз отриманих результатів показав, що ступінь відновлення діоксиду цирконію тим більший, чим вища кислотна сила металу, що приймає участь на стадії металотермічного відновлення (6) та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту.

У кожному досліді в електролітах різного катіонного складу на катоді отримували дрібнодисперсний порошок чорного кольору з середнім розміром часток 1–3 мкм (рис. 4), який за результатами хімічного аналізу [1] містив не менше 99.9 % цирконію. За даними рентгенофазового аналізу (рис. 5), в продуктах відновлення сполуки цирконію з киснем також не виявлені. Із збільшенням густини струму величина питомої поверхні (БЕТ) порошку, питомий об'єм мікропор ($V_{\text{пит}}$) та їх середній радіус ($r_{\text{сер}}$) зменшуються (табл. 3).

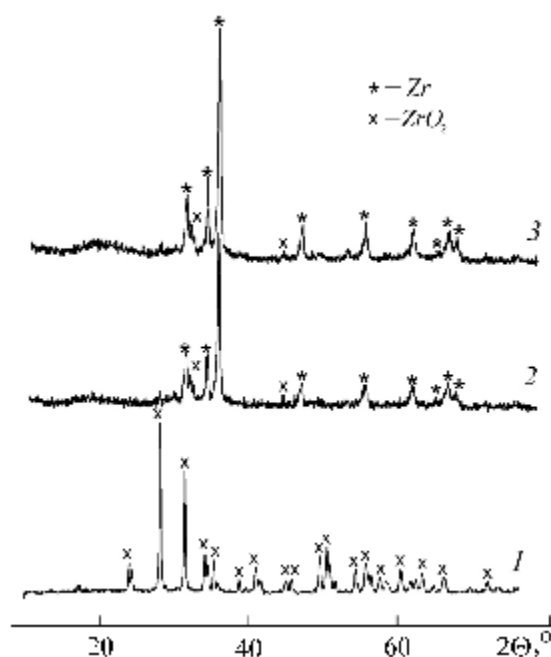


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми вихідного діоксиду цирконію (1) та зразків цирконію, отриманих при електрохімічному відновленні в розплавах CaO—CaCl₂—LiCl (2) і CaO—CaCl₂—NaCl (3). $i = 0.8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 700^\circ\text{C}$.

Таблиця 3

Характеристики зразків цирконієвого порошку, отриманих з розплаву CaCl₂—NaCl—CaO при 650°C і різній густині струму i

i , $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	БЕТ, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{пит}} \cdot 10^2$, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$r_{\text{сер}}$, Å
0.6	20.84	4.65	44.6
0.8	16.02	2.13	42.7

Галієвий катод у кожному досліді протягом електролізу залишався в рідкому стані. Після закінчення електролізу в ньому містилося не більше 2.0 % мас. лужноземельного (Ca, Mg) металу.

Незважаючи на те, що в кожному досліді через комірку було пропущено значно більшу кількість електрики (в 5–6 разів), ніж та, що за розрахунками потрібна для повного відновлення завантаженого на катод діоксиду цирконію, ступінь його відновлення не перевищував 77 % у розплаві, що містив хлорид натрію, а в розплаві з хлоридом літію — 66.1 % (рис. 3) при виході за струмом 12.3 та 10.6 % відповідно. Причиною цього можуть бути втрати діоксиду цирконію, обумовлені його розчинністю (S) в розплавах, які використовували для електролізу. Зокрема, в розплаві $\text{CaO}(5.0)\text{--CaCl}_2(48.0)\text{--NaCl}(47.0)$ в інтервалі температур електролізу вона задовільно описується рівнянням $\ln S = 11.3 - 11190/T$. У розплаві $\text{CaO}(5.0)\text{--CaCl}_2(39.9)\text{--LiCl}(55.1 \text{ \% мол.})$ ця залежність набуває вигляду $\ln S = 29.9 - 31460/T$ [9].

ВИСНОВКИ. Використання рідкого галієвого катода при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавлених електролітах забезпечує високий ступінь вилучення дрібнодисперсного цирконію чистотою 99.9 %. У порівнянні з відновленням агломерованого діоксиду цирконію електроліз з використанням рідкофазового катода забезпечує значно кращі умови катодної поляризації та дозволяє скоротити питомі витрати електроенергії. Ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію залежить від катіонного складу розплавленого електроліту і тим вищий, чим більша кислотна сила металу, що приймає участь на стадії металотермічного відновлення, та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А.Омельчук*, Л.В.Грицай, Э.А.Стезержанский, О.В.Босенко

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Акаде-

мика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Приведены результаты электрохимического восстановления диоксида циркония в расплавленных смесях на основе хлоридов кальция, магния и щелочных металлов на жидком галлиевом катоде. Показано, что использование жидкофазного катода обеспечивает более благоприятные условия восстановления, позволяет восстанавливать диоксид циркония без предварительного агломерирования и получать мелкодисперсный цирконий высокой чистоты. Степень извлечения зависит от состава электролитной смеси и закономерно уменьшается при замене катионов в расплавах как на основе хлорида кальция, так и хлорида магния в следующей последовательности: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Лучшие показатели обеспечивает расплав на основе соединений кальция и хлорида натрия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электрохимическое восстановление, диоксид циркония, расплавленные электролиты, циркониевый порошок.

EFFECT OF COMPOSITION OF A MOLTEN ELECTROLYTE MIXTURE ON ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF ZIRCONIUM DIOXIDE

A.O.Omel'chuk*, L.V.Gritsai, E.A.Stezeryanskii, O.V.Bosenko

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

The results of the electrochemical recovery of zirconium dioxide in molten electrolytes based on calcium or magnesium chloride on a liquid gallium cathode, bypassing the stage of granulation and sintering with carbohydrates, are presented. The liquid gallium cathode provides not only reliable contact with zirconium dioxide, but also favorable conditions for its reduction. The contact area of the gallium cathode with fine oxide powder is much larger than the contact area of the granulated and sintered zirconium dioxide with a solid conductor. This ensures a more uniform cathode polarization. Due to the lower specific mass, zirconium dioxide is located on the surface of gallium cathode, the convective movement of which provides more intense mass transfer at the interface of the phases and removal of recovery products from the zone of electrode reaction. Products of electrolysis under such conditions do not block neither the sur-

face of zirconium dioxide nor the surface of the cathode. Zirconium, which is formed during the renewal, due to a larger specific mass, precipitates to the bottom of the electrolyzer, and the layer of gallium protects it from interaction with the components of the molten electrolyte. In addition, due to the formation of alloys, the reduction of metal cations on liquid cathodes proceeds at more positive potentials than on solid indifferent cathodes, which reduces the specific energy consumption by electrolysis. The results of voltammetric studies confirm this conclusion.

The reduction product is fine-grained zirconium powder with an average particle size of 1–3 microns, and purity of 99.9 %. As the density of the current increases, the value of the specific surface of the powder, the specific volume of the micropore and their average radius decrease. The degree of extraction depends on the composition of the electrolyte mixture and naturally decreases when replacing cations in the melts both on the basis of calcium chloride and on the basis of magnesium chloride in the following sequence $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. The melt based on compounds of calcium and sodium chloride provides the best performance. The removal degree of zirconium from such melt reaches 77 %.

Keywords: electrochemical reduction, zirconium dioxide, molten electrolytes, zirconium powder.

ЛІТЕРАТУРА

1. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Физические и химические методы анализа. -М.: Атомиздат, 1960.
2. *Zirconium production and technology: The Kroll Medal papers 1975–2010* / Ed. by R.B.Adamson. -Michigan: ASTM International, 2010.
3. Kroll W.J. Verformbares Titan und Zirkon // *Z. Anorg. Chem.* -1937. -**234**, № 1. -S. 42–50.
4. Xu L., XiaoY., van Sandwijk A.Q. *et al.* Production of nuclear grade zirconium: A review // *J. Nucl. Mater.* -2015. -**466**, № 11. -P. 21–28.
5. *Int. Pat. WO1999064638A1*. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. -Опубл. 1999.
6. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview // *Fray International Symposium on "Metals and Materials Processing in a Clean Environment"*, Cancun, Mexico, Nov. 27 Dec. 1, 2011. Vol. 3: Molten Salts and Ionic Liquids / Ed. F.Kongoli. Flogen Star Outreach. Publ. 2012. -P. 195–217.

7. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride // *Metall. Mater. Trans. B.* -2009. -**40**, № 5. P.685–699.
8. Abdelkader A.M., Daher A., Abdelkareem R.A., El-Kashif E. Preparation of zirconium metal by the electrochemical reduction of zirconium oxide // *Metall. Mater. Trans. B.* -2007. -**38**, № 1. -P. 35–44.
9. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Omel'chuk A.A. Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO}-(\text{CaCl}_2-\text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MCl}$ (M – Li, Na, K) // *ECS Trans.* -2016. -**75**, № 15. -P. 373–377.
10. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ by DSC // *Thermochim. Acta.* -2000. -**356**, № 1. -P. 97–100.
11. *The Fact™ and FactSage™ databases*. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm. (Дата звернення 11.09.2018).
12. Пат. UA 111779. Спосіб отримання цирконію електролізом розплавів / Омельчук А.О., Савчук Р.М., Грицай Л.В. -Опубл. 2016.
13. Barin I., Platzki G. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. -Weinheim, New York: VCH, 1995.
14. Делимарский Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. -М.: Металлургия, 1986.
15. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A Scale for strengths of Lewis acids // *Inorg. Chem.* -1982. -**21**, № 11. -P. 3889–3893.

REFERENCES

1. Elinson S.V., Petrov K.I. *Zirconium. Physical and Chemical Methods of Analysis*. (Moscow: Atomizdat, 1960). [in Russian].
2. Adamson R.B. (ed.). *Zirconium production and technology: The Kroll Medal papers 1975–2010*. (Michigan: ASTM International, 2010).
3. Kroll W.J. Verformbares Titan und Zirkon. *Z. Anorg. Chem.* 1937. **234** (1): 42.
4. Xu L., XiaoY., van Sandwijk A.Q., Xu A.O., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nucl. Mater.* 2015. **466**: 21.
5. *Int. Pat. WO1999064638A1*. Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts. 1999.
6. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview. In: *Fray International Symposium on "Metals and Materials Processing*

- in a Clean Environment", Cancun, Mexico, Nov. 27 Dec.1, 2011. Vol. 3: Molten Salts and Ionic Liquids. Ed. F.Kongoli. Flogen Star Outreach. Publ. 2012. P. 195.
7. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical De-oxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride. *Metall. Mater. Trans. B.* 2009. **40** (5): 685.
 8. Abdelkader A.M., Daher A., Abdelkareem R.A., El-Kashi E. Preparation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide. *Metall. Mater. Trans. B.* 2007. **38** (1): 35.
 9. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Omel'chuk A.A. Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO}-(\text{CaCl}_2-\text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MCl}$ (M – Li, Na, K). *ECS Trans.* 2016. **75** (15): 373.
 10. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ by DSC. *Thermochim. Acta.* 2000. **356** (1): 97.
 11. The FactTM and FactSageTM databases. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm.
 12. Patent 111779 UA. Omel'chuk A.A., Gritsai L.V., Savchuk R.N. Method for the zirconium obtaining by electrolysis of melts. 2016.
 13. Delimarsky Yu.K. *Theoretical bases of ionic melts electrolysis*. (Moscow: Metallurgy, 1986). [in Russian].
 14. Barin I., Platzki G. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. (Weinheim, New York: VCH, 1995).
 15. Zhang Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 2. A Scale for Strengths of Lewis Acids. *Inorg. Chem.* 1982. **21** (11): 3889.

Надійшла 26.11.2018